

92-075693/10 E36 H06 J04 AGEN 11.05.90
 AGENCY OF IND SCI TECH (SEKI-) *JO 4018-916-A
 11.05.90-JP-121525 (23.01.92) B01d-53/36
 Removing nitrogen oxide(s) from waste gas - comprises adsorbing
 oxide(s) on catalytic material in filter having several flow channels
 and heating electrically to decompose
 C92-034709

Full Patentees: Agency of Ind. Sci. Tech.; Sekiyu Sangyo
 Kasseika Centre.

In the removal of NOx from waste gas, NOx-contg. gas is
 passed through a catalyst filter which has a number of gas
 flowing channels so as to adsorb NOx to the filter, and
 NOx adsorbed is decomposed by heating the catalytic
 active material which is loaded on the catalyst filter.

The catalyst filter contains an electrical conductive
 material which can be heated by flowing electrical current
 through it.

USE/ADVANTAGE

Used to remove NOx from waste gas. NOx can be de-
 sorbed and decomposed even in O₂-contg. atmos. by heat-
 ing the catalyst filter.

E(11-Q2, 31-H1, 31-P2B) H(6-C3) J(1-E2D) N(2-F2, 6-A)

PREFERRED PROCESS

The catalyst filter is loaded with an adsorbent on the
 upflow side and the catalytic active material on the down-
 flow side. NOx adsorbed is desorbed and decomposed
 while the gas flowing is stopped.

EMBODIMENT

The catalytic active material is ZSM-5 zeolite, Pt-loaded
 alumina or magnesia. The adsorbent is oxygen-deficient
 perovskite type oxide. The electrical conductive material
 is graphite, carbon fibres, SiC, Ag or Ni. (10ppW56RHDwg
 No0/7).

W/GW

J04018916-A

C 1992 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
 US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
 Suite 401, McLean, VA22101, USA
 Unauthorised copying of this abstract not permitted

423/239.2

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)1月23日

B 01 D 53/36
53/04
53/34
53/361 0 1 Z
F
1 2 9 A
1 0 2 Z8616-4D
8616-4D
8616-4D
8616-4D

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑭ 発明の名称 窒素酸化物の除去方法

⑯ 特 願 平2-121525

⑰ 出 願 平2(1990)5月11日

⑱ 発明者 仲 辻 忠 夫 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
 ⑱ 発明者 清 水 宏 益 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
 ⑱ 発明者 伊 藤 建 彦 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内
 ⑱ 発明者 菅 沼 藤 夫 埼玉県北葛飾郡庄和町新宿新田228-16
 ⑲ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
 ⑳ 復代理人 弁理士 松尾 智弘
 ㉑ 出願人 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区麻布台2丁目3番地22号
 ㉒ 代理人 弁理士 松尾 智弘

明 細 書

1. 発明の名称

窒素酸化物の除去方法

2. 特許請求の範囲

1. 窒素酸化物含有ガスを通流させるための複数の流路が設けられた、導電性の発熱抵抗物質を含有してなる担体に、少なくとも窒素酸化物分解用の触媒活性物質を担持させてなる触媒フィルターに、窒素酸化物含有ガスを通流させて、窒素酸化物を前記担体に吸着させる吸着工程と、

前記発熱抵抗物質に通電して前記触媒活性物質を加熱し、該触媒活性物質に前記窒素酸化物を脱着分解させる脱着分解工程とを有してなる窒素酸化物の除去方法。

2. 前記触媒フィルターが、ガス通流方向上流側に吸着剤を、ガス通流方向下流側に前記触媒活性物質を前記担体に担持させてなるものである請求項1記載の窒素酸化物の除去方法。

3. 前記脱着分解工程が、前記触媒フィルター

への窒素酸化物含有ガスの通流を停止した状態で行われる請求項1または2記載の窒素酸化物の除去方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は窒素酸化物(以下、 NO_x と略記する)の除去方法に係わり、詳しくは窒素酸化物の除去を吸着工程と脱着分解工程とに分けて行い、さらに脱着分解工程において通電により NO_x 分解用の触媒活性物質を加熱することにより窒素酸化物を効率よく除去する方法に関する。

(従来の技術)

各種排気ガス中に存在する NO_x 、 NO 等の窒素酸化物は人体に有害であり、かつ酸性雨や光化学スモッグの発生原因ともなるので、その効果的除去手段が望まれている。

ところで、排気ガス中の NO_x を低減させる方法としては、すでに実用化されているものがある。

例えば、

(イ) ガソリン自動車における三元触媒法、及び

(ロ) 一などの大型排出源からの排気ガスを対象とするアンモニアによる NO_x の選択的触媒還元法などがある。

また、

(ハ) 白金などの貴金属担持触媒、金属酸化物触媒、またはある種のペロブスカイト系酸化物触媒を用いて NO_x を無害な窒素、酸素あるいは亜酸化窒素に分解する方法、および

(ニ) 金属担持ゼオライト触媒、特に分解活性の高い銅担持ゼオライト触媒を用いる NO_x の直接分解法が報告されている(岩本正和著、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1272 (1986))。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記(イ)の方法は、ディーゼルエンジンからの排気ガスのように酸素が共存する系には原理的に適用できない。

上記(ロ)の方法では、還元剤としてアンモニアを用いるためランニングコストが高くなり不経済であるとともに、装置が大型化するので、自動車のように移動発生源からの排気ガス中の NO_x

は、 NO_x/O_2 モル比が小さくなるため、 NO_x の分解反応が大きく抑制されるという重大な問題が生じる。

本発明は以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、 NO_x 分解用の触媒活性物質もしくは NO_x 吸着剤を担持した導電性の担体に NO_x を比較的低温で吸着させ、次いでこの担体に通電して発熱抵抗物質を発熱させて触媒活性物質もしくは NO_x 吸着剤を加熱し、該触媒活性物質もしくは NO_x 吸着剤に前記吸着により濃縮された NO_x を脱着分解させるか、もしくは脱着させ後流の NO_x 分解用触媒活性物質にて分解させることにより、 NO_x/O_2 モル比を大きく保った状態で NO_x を効率よく除去する方法を提供するにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するための本発明に係る NO_x の除去方法(以下、「本発明方法」という)は、 NO_x 含有ガスを通流させるための複数の流路が設けられた、導電性の発熱抵抗物質を含有してな

る除去装置に適用し難い面がある。

上記(ハ)の方法は、排気ガスの浄化に用いるためには触媒活性が低過ぎるため、実用化には至っていない。

また上記(ニ)の方法も、ディーゼルエンジンからの排気ガスのようにガス中の酸素濃度が高く、しかも NO_x 濃度が低い場合には高い触媒活性は期待できず、実用化には程遠いのが現状である。

これらの問題を解消するために NO_x 含有ガスを、比較的低温で NO_x 吸着剤もしくは NO_x 分解用触媒からなる吸着層に接触させて NO_x を吸着させ、次いでこの吸着層を加熱炉等の外部加熱装置にて昇温することにより窒素、酸素および亜酸化窒素へ分解させることが考えられる。

しかしながら、外部加熱装置による加熱では、吸着層の温度だけでなく NO_x 含有排気ガスの温度も同時に昇温することになるので、多量の熱量が必要になるばかりでなく、外部加熱装置の付設により除去装置が大型化してしまい実用的でない。

また、 NO_x 含有ガスの NO_x 濃度が低い場合

る担体に、少なくとも NO_x 分解用の触媒活性物質を担持させてなる触媒フィルターに(したがって、場合によっては前段が吸着剤層、後段が NO_x 分解触媒層の場合も含まれる)、 NO_x 含有ガスを通流させて、 NO_x を前記担体に吸着させる吸着工程と、前記発熱抵抗物質に通電して前記触媒活性物質もしくは吸着剤を加熱し、該触媒活性物質にて前記 NO_x を脱着分解させるか、あるいは吸着剤から脱着した NO_x を後流の NO_x 分解触媒にて分解させる脱着分解工程とを有してなる。

本発明方法が処理対象とする NO_x 含有ガスとしては、ディーゼル自動車からの排気ガス、コージェネ用ディーゼル機関からの排気ガス、ガソリンエンジンからの排気ガスなどが挙げられる。

本発明における触媒活性物質としては、例えば銅担持ZSM-5型ゼオライト、アルミナ担持白金、マグネシア担持白金、酸化コバルト、銀-酸化コバルトを挙げることができる。

なお、必要に応じて触媒活性物質とともに、酸素欠陥型ペロブスカイト等の吸着剤を担体に担持

させた。用いてもよい。また、吸着剤として、前述した酸欠陥型ペロブスカイト、ゲーサイト、ゲーサイト担持炭素繊維などの公知の NO_x 吸着剤を用いることができる。

この場合、吸着剤と触媒活性物質との混合物を適宜の形状の担体に担持させてもよく、吸着剤をガス通流方向上流側に、また触媒活性物質を同下流側に配するようにしてもよい。

後者は、上流側に位置する吸着剤にて NO_x を吸着させ、下流側に位置する触媒活性物質にて吸着された NO_x を N_2 と、 O_2 もしくは N_2O とに脱着分解するようにしたものである。

本発明における導電性の発熱抵抗物質としては、例えばグラファイト、カーボンファイバー、炭化ケイ素、銀、ニッケルクロム合金、クロムアルミニウム合金、ステンレスなどが挙げられる。また、その形状は特に限定されず、粉体、ウイスキー、短繊維等の種々の形状のものを用いることができる。

本発明における触媒フィルターとしては、例え

低下する虞れがある。

本発明における触媒フィルターの形状は特に限定されず、ハニカム状、フォーム状、コルゲート状、メッシュ状等の種々の形状のものを用いることができる。

かかる触媒フィルターは成形後、そのままでも使用可能であるが、焼成して成形材料を炭化することにより、その導電性を向上させることができる。

その他、触媒フィルターとして、導電性の発熱抵抗物質を含有する適宜の形状の担体に、触媒活性物質を担持させたものを用いることもできる。

第6図はかかる触媒フィルターが装着された NO_x 分解器Dの一例を示したものであり、同図において NO_x 分解器Dは、少なくとも NO_x 含有ガスの通流方向に沿って多数の断面正方形の流路64を有するハニカム状の触媒フィルター1、一對の電極板62、62および電気絶縁性のケーシング65などからなる。第7図は第6図における流路64の近傍を拡大して示したものである。

ば導電性の発熱抵抗物質を NO_x 分解用の触媒活性物質とともに成形材料にて一体成形してなるものが挙げられる。この場合は、触媒活性物質、発熱抵抗物質および成形材料を均一に混合した後、押出成形等の適宜の成形法により成形して作製される。なお、成形時の押出性を改良するために粘土などを可塑剤として配合してもよい。

上記成形材料としては、例えばメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステルが挙げられる。

なお、触媒フィルターがハニカム状の場合は、総重量基準で、触媒活性物質を20～80%程度、また発熱抵抗物質を80～20%程度含有させたものが好ましい。触媒の含有量が80%を越えても増量に応じた NO_x 分解能の改善が認められず不経済であり、また20%未満であると充分な NO_x 分解効果が得られない。また、発熱抵抗物質の含有量が20%未満では充分な発熱が得られず、また80%を越えると触媒と NO_x の接触効率が

触媒フィルター1は、触媒活性物質および導電性の発熱抵抗物質を成形材料により一体成形した後、これにケーシング65を外嵌して作製されたものであり、触媒フィルター1の対向する両側面には、銅や、ステンレスなどからなる電極板62、62が密着して設けられている。

以上の如き構成の NO_x 分解器Dを用いて NO_x 分解を行うには、例えば先ず流路64内に NO_x 含有ガスを通流させ、 NO_x を触媒フィルターに吸着させ、その後両電極板62、62に導電線（リード線）63、63を接続して触媒フィルター1内に通電する。

そうすると、通電により触媒フィルター1内の発熱抵抗物質が発熱して触媒活性物質を加熱し、その結果吸着した NO_x が触媒上で脱着分解し NO_x が効率よく分解される。これは、 NO_x 分解反応は酸素の存在によって大きく抑制されるが、これらの工程においては NO_x が触媒上において高密度に存在しているため、この影響が大幅に緩和されるためであると考えられる。

触媒フィルタ－1内の流路64の断面形状は特に限定されるものではなく、上記四角形の他、六角形、三角形等の任意の形状とすることが可能である。なお、ハニカムの壁厚(第7図におけるt)は0.1~1.0mm程度、ピッチ(第7図におけるp)は1.0~7.0mm程度が適当である。

NO_xの吸着温度は、使用する触媒活性物質の種類によって最適温度が異なる。使用するエネルギーを少なくするために、室温~NO_x脱着分解温度(600℃前後)よりも100℃程度低い温度の範囲が好ましい。

NO_xの脱着分解温度も、触媒の種類によって異なるが、触媒として銅-ZSM-5型ゼオライトおよび銀-酸化コバルトを用いる場合は約300~600℃の範囲が特に有効であり、酸化コバルト、アルミナ担持白金、マグネシア担持白金を用いる場合は約600~800℃の範囲が好ましい。

このように脱着分解温度に比べて、比較的低温でNO_xを触媒フィルタ－に吸着させ、次いで通

電して比較的高温で脱着分解するようにすれば、NO_x/O₂比を大きく保った状態でNO_xが窒素、酸素、亜酸化窒素に効率よく分解される。

また、このようにNO_xの脱着分解温度と吸着温度を別々に設定し、脱着分解温度を高くすることにより、触媒毒である酸素が触媒活性物質の表面に付着した場合、酸素脱着が容易になり、このことによってもNO_xの分解効率が向上する。

なお、NO_xの分解率は実際には100%には達しないので、脱着分解時にキャリアガスを通流させて未分解のNO_xを分解生成物と共に強制的に排出させることが好ましい。この場合のキャリアガスとしては、例えば空気やNO_x含有ガス自体を用いることができる。キャリアガスをを用いる場合、吸着時の流量に比較して脱着分解時の流量を小さくすることが好ましい。空間速度(SV)を零ないし小さくすることが、NO_xの分解率の著しい向上につながるからである。

本発明方法においては、吸着工程における触媒活性物質とNO_x含有ガスとの接触時間、および

脱着分解工程における触媒活性物質とキャリアガスとの接触時間は特に制限されるものではない。

すなわち、NO_x含有ガスのNO_x濃度に応じて触媒活性物質の分解活性と分解性能とが最高に発揮されるように接触時間を適宜設定すればよい。

一般に、高分解率を実現するためには、脱着分解時の接触時間を吸着時の接触時間の約100倍以上長くすることが好ましい。

以下、本発明方法を図を参照しつつさらに詳しく説明する。

第1図および第2図は本発明方法を実施するためのNO_x除去装置Aを示し、同図においてNO_x除去装置Aは触媒活性物質および発熱抵抗物質を含有したハニカム状の触媒フィルタ－が装填された一対の処理槽2および3、NO_x含有ガスの導入管4、同排出管5、流路切り換え弁6および管路7A、8A、7B、8Bなどからなる。

処理槽2、3の各ガス入側2A、3Aは、それぞれ管路7A、8Aを介して流路切り換え弁6に連結され、また処理槽2、3の各ガス出側2B、

3Bは、それぞれ管路7B、8Bを介して流路切り換え弁6に連結されており、処理槽2と処理槽3とが常に直列接続されるように構成してある。

各処理槽には、図示しない加熱手段および冷却手段が付設されて交互に高温(NO_xの脱着分解温度)および低温(NO_xの吸着温度)に保持し得るようにされている。

処理槽2、3には、各処理槽と並列的にそれぞれ流量調節弁10Aを備えたバイパス管路9A、および、流量調節弁10Bを備えたバイパス管路9Bが設けられており、各流量調節弁の開度を調整することによって脱着分解時に各処理槽内を通流するNO_x分解ガスの流量を加減し得るようにされている。

流路切り換え弁6には、導入管4、排出管5が接続されて、それぞれガスを導入、排出し得るようになっている。

以上のような構成のNO_x除去装置Aにおいて、先ず第1図に示すように、処理槽2および3をNO_x吸着温度にしてNO_x吸着槽として機能させ

る。

すなわち、 NO_x 含有ガス導入管4から NO_x 含有ガスを導入し、流量調節弁10A、10Bを開いてバイパス管路9A、9Bを“開”にした状態で、順次管路7A、処理槽2、管路7B、流路切り換え弁6、管路8A、処理槽3、管路8Bに通流させて、処理槽2内に NO_x を吸着させる。

次いで、通電して処理槽2内を適宜の脱着分解温度にまで昇温して、処理槽2内に装填された触媒フィルターに吸着された NO_x を脱着分解させる。また、このとき流量調節弁10Aの開度を調節することにより、処理槽2内に流れる流量を効率よく脱着分解が起こる流量に設定する。

この脱着分解により生じた分解ガスおよび未分解の NO_x は、 NO_x 含有ガスとともに処理槽2から排出される。

次いで、処理槽2から排出されたガスを、管路7B、流路切り換え弁6、管路8Aを経て、処理槽2の下流側に配された処理槽3に導く。

なお、バイパス管路9Aを流れる一部の NO_x

x の吸着が起こる。

なお、バイパス管路9Bを通流した一部の NO_x 含有ガスは、バイパス管路8Bにおいて処理槽3からのガスと合流する。

このように、吸着槽における吸着が飽和になる前に脱着分解槽における脱着分解が完了するように第1図および第2図に示した状態が繰り返されるように NO_x 除去装置Aを操作すれば、 NO_x 含有ガス中の NO_x を連続的に分解除去することができるのである。

その他、第3図および第4図に示す NO_x 除去装置Bを用いることもできる。なお、両図中、第1図または第2図中の符号と同一の符号が付された部材はそれらのものと実質的に同一の部材である。

第3図に示す NO_x 除去装置Bでは、 NO_x 含有ガスが導入管13から導入され、流路切り換え弁12、管路11を経て処理槽2に送られて NO_x が吸着され、残余のガスは管路7Bおよび流路切り換え弁6を経て排出管5から排出される。

含有ガスが管路7Bに流入する際、処理槽2から排出されたガスと合流する。

一方、処理槽3は適宜の吸着温度に保持されており、処理槽2から排出されてきた未分解の NO_x および NO_x 含有ガス中の NO_x は処理槽3内に装填された触媒フィルターに吸着され、先に処理槽2内で形成された N_2 、 O_2 等の分解ガスだけが排出管5から排出される。

次いで、処理槽2への通電を停止して、冷却手段にて処理槽2内を所定の NO_x 吸着温度に降温する一方、通電手段にて処理槽3に通電して、これを所定の NO_x 脱着分解温度まで昇温した後、流量調節弁10Aを“開”にし、流量調節弁10Bを“開”にした後、流路切り換え弁6を切り換える。

第2図は、このときの NO_x 除去装置Aの状態を示す。

そうすると、第1図に示す状態の場合とは逆に、処理槽3内で NO_x の脱着分解が起こり、処理槽2内で処理槽3から排出されてきたガス中の NO

次いで、処理槽3を NO_x 吸着温度にした後に第4図に示すように流路切り換え弁6および12を切り換え、処理槽2を NO_x 分解温度に昇温する。

一方、キャリアーガス（空気）が、導入管14から流路切り換え弁12、管路11を経て処理槽2に送られ、処理槽2から排出された NO_x 分解ガスおよび未分解 NO_x を伴うキャリアーガスは管路7B、流路切り換え弁6および管路8Aを経て処理槽3に送られ、未分解 NO_x が処理槽3に吸着される。

このように、吸着槽における吸着が飽和になる前に脱着分解槽における脱着分解が完了するように第3図および第4図に示した状態が繰り返されるように NO_x 除去装置Bを操作すれば、 NO_x 含有ガス中の NO_x を連続的に分解除去することができるのである。

第5図は本発明方法を実施するためのさらに別の NO_x 除去装置Cを示すものである。なお、図中、第1図～第4図中の符号と同一の符号が付さ

れた前記のそれらのものと実質的に同一の部材である。

第5図に示す NO_x 除去装置Cは、一対の処理槽2および3、導入管4、排出管5および管路7A、7B、8A、8Bなどからなる。

管路7A、8Aは、それぞれ処理槽2、3のガス入側に接続され、また管路7B、8Bは、それぞれ処理槽2、3のガス出側に接続されており、管路7A、8Aの各上流端は合管して、導入管4に接続され、また管路7B、8Bの各下流端は合管して、排出管5に接続されている。

また、管路7A、8Aには、それぞれ流量調節弁10A、10Bが設けられており、その開度を調節することによって脱着分解時に各処理槽内を通過する NO_x 分解ガスの流量を加減し得るようにしてある。

なお、処理槽2および3には、 NO_x 除去装置A、Bの場合と同様、図示しない加熱手段および冷却手段が付設されている。

以上の如き構成の NO_x 除去装置Cにおいて、

なるので、触媒活性物質の分解活性をより高めることができ、効率良く NO_x を除去することができる。

なお、以上のいずれの場合にも説明の便宜上、一対の処理槽を用いる場合について説明したが、処理槽を増やして処理能力の向上を図ってもよいことは勿論である。

また、各処理槽に仕様の異なる触媒フィルターを装填して、吸着時および脱着分解時に各処理槽を各別に好適温度に保持するようにしてもよい。

ところで、定常状態における NO_x 処理量は、処理槽内に吸着された NO_x 量(NO_x 吸着量) \times 分解率で定義される。

従って、本発明方法において、処理槽内の NO_x 吸着量が多過ぎれば処理槽の数を増加すればよく、また分解率が低く未分解 NO_x が多い場合は各処理槽の吸着容量を大きくすればよい。

また、 NO_x 除去率を完全ならしめるためには、理論量(NO_x 処理量 \div 分解率)に安全率をかけてところの大きめの吸着容量を有する処理槽を用

まず処理槽3内を NO_x の吸着温度に設定保持し、また流量調節弁10Aを“開”に、10Bを“閉”にする。

この状態で、導入管4から NO_x 含有ガスを導入して、 NO_x 含有ガスを処理槽2内に通流させると、処理槽2は NO_x 吸着槽として機能して NO_x が処理槽2内に吸着される。

次いで、流量調節弁10Aを閉じるとともに、処理槽2内に通電してこれを所定の NO_x 脱着分解温度に昇温すると同時に、流量調節弁10Bを“開”にするとともに、処理槽3を NO_x の吸着温度に保持する。

そうすると、今度は処理槽3が吸着槽として、また処理槽2が脱着分解槽として働き、それぞれ NO_x が吸着または脱着分解される。

以上の操作を繰り返すことにより、連続的に NO_x 含有ガスから NO_x を分解除去することができる。

この方法によれば、 NO_x の脱着分解を、空間速度(SV)が殆ど0(零)の状態で行うことに

いる必要があることは言うまでもない。

(作用)

吸着工程で NO_x 吸着温度に保持された触媒フィルターにより NO_x 含有ガス中の NO_x が吸着され、通電加熱を伴う脱着分解工程で吸着された NO_x が脱着分解される。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

(実施例1)

(銅担持ゼオライトの調製)

ビーカーに $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を3.13gと水を100cc入れ、マグネチックスターラーで攪拌溶解しながら、これに臭化テトラプロピルアンモニウム7.98gとシリカゾル水溶液(SiO_2 を31重量%、 Na_2O を0.4重量%、 Al_2O_3 を0.03重量%含有する水溶

液)を加えた。

次いで、この溶液に、水酸化ナトリウム3.12gを40mlの水に溶解した溶液を攪拌しながら徐々に加えて混合し、この混合液をオートクレープに仕込み160℃で72時間攪拌下で結晶化させた。

次いで、得られた結晶化物を固液分離した後、水洗、乾燥して基材となるZSM-5ゼオライト(Si/Al:モル比=70)を得た。

次いで、市販の酢酸銅を水に溶解して得た0.05モル/lの酢酸銅水溶液に、上記ZSM-5ゼオライトを投入し1昼夜攪拌した後、遠心分離した。この操作を3回繰り返して、最後に純水で5回洗浄し110℃で終夜乾燥して銅担持ZSM-5ゼオライトを調製した。

〔触媒フィルターの作製〕

上記ZSM-5ゼオライト1kgとグラファイト粉末(和光純薬社製の導電性材料)300gとメチルセルローズ(信越化学社製、商品名「ヒーマトロース」)30gと水500gとを十分に混

なお、上記触媒フィルターの温度およびガス出口温度は、それぞれ熱電対により測定した。

また、NOの分解率を化学発光式NO_x分析計およびガスクロマトグラフィーを用いて調べたところ、30%であった。さらに、昇温時の流速をほぼ零とし、600℃に達した後5mlで流出させたときのNO分解率を調べたところ、60%であった。

〔比較例1〕

実施例1で作製したものと同様の触媒フィルターを第6図に示すNO_x分解器Dに装填し、これに1000ppmのNOと10%の酸素とを含むヘリウムガスを600℃で毎分100mlの流速で通流させて、NOの分解率を調べたところ6%であった。

〔実施例2〕

〔酸化コバルトの調製〕

硝酸コバルト(Co(NO₃)₂・6H₂O)72.52gを純水に溶解して500mlとし、マグネチックスターラーで攪拌しながら炭酸ナトリ

ウム(Na₂CO₃)31.69gの250ml水溶液を1時間かけて滴下し、沈澱を生成させた。さらに1時間攪拌した後、遠心分離機で沈澱を分離した。得られた固形物を純水で5回洗浄した後、乾燥器中110℃で終夜乾燥して粉砕し、次いで空気気流中で400℃まで焼成して酸化コバルトを調製した。焼成は、室温から300℃までを毎分1℃の割合、300℃から400℃までを毎分4.3℃の割合で昇温し、その後400℃に4時間保持して行った。

得られた触媒フィルターを通風乾燥後、100℃で18時間乾燥し、その後450℃で3時間焼成した。この触媒フィルターを20mm×20mm×25mm大の直方体状にカットし、銅電極を両側面(20mm×25mm面)に装著して、抵抗を測定したところ10Ωであった。

〔NOの除去反応〕

上記触媒フィルターを第6図に示すNO_x分解器Dに装填し、これに1000ppmの一酸化窒素(以下「NO」という)と10%の酸素とを含むヘリウムガスを、室温下、毎分100mlの流速で10分間通流させてNOを吸着させた。

次いで、その流速を保持して触媒フィルターに3.3Aの電流を通じ、触媒フィルターの温度を600℃に昇温した。この時のガス出口温度は365℃であった。

さらに1時間攪拌した後、遠心分離機で沈澱を分離した。得られた固形物を純水で5回洗浄した後、乾燥器中110℃で終夜乾燥して粉砕し、次いで空気気流中で400℃まで焼成して酸化コバルトを調製した。焼成は、室温から300℃までを毎分1℃の割合、300℃から400℃までを毎分4.3℃の割合で昇温し、その後400℃に4時間保持して行った。

〔触媒フィルターの作製〕

上記酸化コバルトを用い、実施例1と同様にし、ハニカム状の触媒フィルターを作製し、この触媒フィルターを20mm×20mm×25mm大の直方体状にカットし、銅電極をその両側面(20mm×20mm面)に装著して抵抗を測定したところ11Ωであった。

〔NOの除去反応〕

上記触媒フィルターを第6図に示すNO_x分解器Dに装填し、これに1000ppmのNOと1

0%の酸素を含むヘリウムガスを、200℃で毎分100mlの流速で40分間通流させて、NOを吸着させた。次いでその流速を保持して触媒フィルターに3.2Aの電流を通じ、触媒フィルターの温度を600℃まで昇温し、実施例1と同様にしてNO分解率を調べたところ19%であった。
(比較例2)

実施例2で作製したものと同様の触媒フィルターを第6図に示すNO_x分解器Dに装填し、1000ppmのNOと10%の酸素を含むヘリウムガスを600℃で毎分100mlの流速で通流させて、実施例1と同様にしてNO分解率を調べたところ4%であった。

(実施例3)

実施例1で作製したものと同様の触媒フィルターを、それぞれ第1図に示すNO_x装置Aの処理槽2および3にそれぞれ充填し、500ppmのNOと15%の酸素を含むヘリウムガスを毎分100mlの流速で30分間通流させた。次いで、第2図に示すように流路切り換え弁6により流路

させて処理槽2から排出されたガス中のNO分解率を実施例1と同様にして調べたところ60%であった。

一方、最終的に装置から流出するNO_x濃度を調べたところ、殆ど認められなかった。

上記吸着、脱着分解を繰り返しても同様の結果が得られた。

(発明の効果)

以上詳細に説明したように、本発明に係るNO_xの除去方法によれば、吸着濃縮したNO_xを高温度において脱着分解するようにしたので、酸素が存在する系においても、NO_xを高効率で分解することができるとともに、その操作も簡単である等、本発明は優れた特有の効果を奏する。

また、脱着分解時にキャリアガスを存在させて、空気またはNO_x含有ガスの流量を極めて小さくするようにすれば、NO_x分解率を大巾に向上させることも可能になる。

4. 図面の簡単な説明

を切り換えて実施例1と同様の操作を繰り返した。

この時、最終的に装置から流出するNO_x濃度を調べたところ、殆ど認められなかった。

NO_x含有ガスを連続的に通流させて、上記吸着、脱着分解を繰り返しても同様の結果が得られた。

(実施例4)

実施例1で作製したものと同様の触媒フィルターを、それぞれ第3図に示すNO_x除去装置Bの処理槽2および3にそれぞれ充填し、500ppmのNOと15%の酸素を含むヘリウムガスを毎分100mlの流速で1時間通流させて、処理槽2にNOを吸着させた。次いで、六口弁6および四口弁12を切り換えて第4図に示す状態にした後、キャリアーガス導入管14に流すキャリアーガス(空気)を一時的に停止し、処理槽2を通る空気流量をほぼ0にした。この状態で、通電して、触媒フィルターを600℃まで昇温してNOの脱着分解を行った。次いで、キャリアーガスを通流

第1図～第5図はそれぞれ本発明方法の実施において用いるNO_x除去装置のシステム図、第6図は本発明方法において用いるNO_x分解器の斜視図、第7図は第6図に示したNO_x分解器の流路近傍の部分拡大図である。

A、B、C…NO_x除去装置、

D…NO_x分解器、

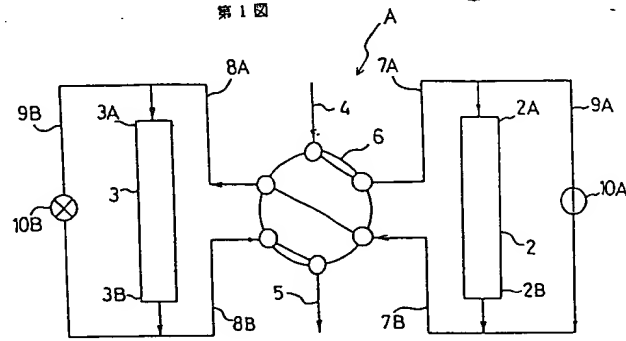
1…触媒フィルター、

2、3…処理槽

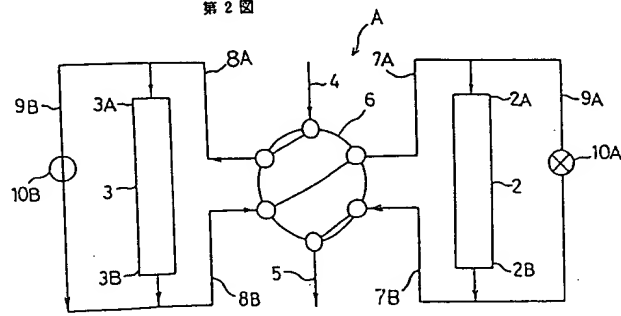
特許出願人 工業技術院長 杉 浦 賢

特許出願人 財団法人石油産業活性化センター

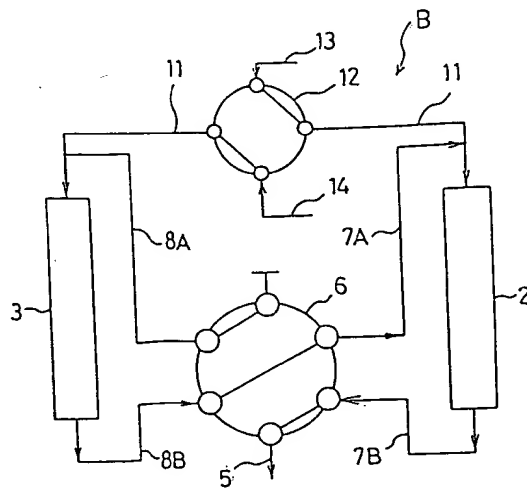
第1図



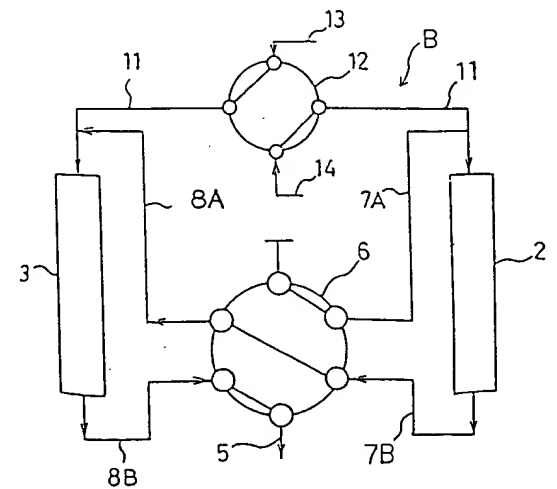
第2図



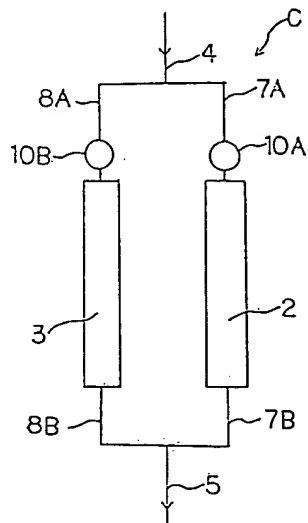
第3図



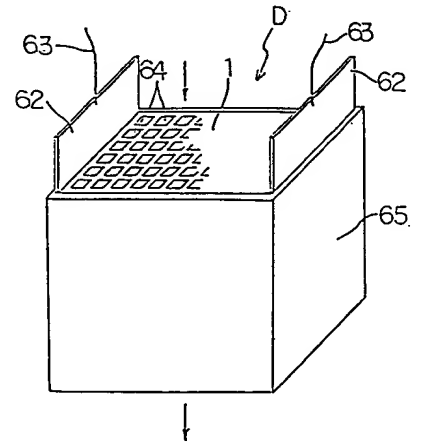
第4図



第5図



第6図



第7図

